Die

Ionenkonzentrationen ternärer Elektrolyte.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

FR. ALETTER

aus Bad Nauheim.

Rostock 1904.

Rats- und Universitäts-Buchdruckerei Adlers Erben, G. m. b. H.

Referent: Professor Dr. Kümmell.

Meinem lieben Bruder Jean

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549203_0082

Die Ionenkonzentrationen ternärer Elektrolyte.

Mit der epochemachenden Schöpfung der Dissoziationstheorie von Arrhenius im Jahre 1887 nahm die elektrochemische Forschung einen ungeahnten Aufschwung. Im besonderen sind es die Lösungen der Salze, über welche wir mit Hülfe der aufgestellten Gesetze im Laufe der folgenden Jahre genauere Kenntnis erlangten. Je einfacher ein Salz konstituiert war, umso einfacher boten sich natürlich auch die physikalisch-chemischen Eigenschaften dar. Während nun die binären Elektrolyte sich den Gesetzen von Kohlrausch und Ostwald im allgemeinen anpassen, fügen sich die ternären, quaternären etc. Elektrolyte nicht den Gesetzmässigkeiten, obgleich mit Bestimmtheit anzunehmen ist, dass diese dem Massenwirkungsgesetz unterstellt sind.

Hittorf betonte bereits im Jahre 1853, dass die Ionenbewegung während der Elektrolyse manchen Aufschluss über die Konstitution gelöster Salze geben könne.

Da ich mir die Aufgabe gestellt, ternäre Elektrolyte auf ihre Dissoziationsverhältnisse hin zu untersuchen, so ging ich auch davon aus, Über-

führungszahlen von ternären Salzen zu bestimmen, um so zu einem Resultate zu gelangen; allein ich musste bald einsehen, dass ich hiermit allein, ebenso wie mit der Inversionsmethode für die Konzentrationsbestimmung von H-Ionen in Säuren, zu keinem Resultate gelangen konnte. Deshalb versuchte ich es, ob nicht ein anderer Weg möglich wäre, um zum Ziele zu gelangen. Dieser Weg war mir gegeben durch die theoretischen Untersuchungen in der Abhandlung von G. Kümmell „Die Isohydrie als Hilfsmittel zur Bestimmung der Dissoziationsverhältnisse ternärer Elektrolyte". Wenn nun auch diese Methode nur angenähert zum Ziele führt, so ist doch damit ein Weg vorgeschlagen, der es auf weite Grenzen möglich macht, die Existenz und Konzentration von Komplexionen in ternären Elektrolyten zu bestimmen.

Die Isohydrieverhältnisse in Mischungen von Elektrolyten sind von Arrhenius eingehend untersucht worden, und die Theorie derselben wurde im Jahre 1888 von ihm im Band 2 der „Zeitschrift für physikalische Chemie“ veröffentlicht. Dieser ging eine Arbeit voraus im Band 1 derselben Zeitschrift, wo er in der Hauptsache die Mischungsverhältnisse von Säuren einer genauen Prüfung unterzogen hatte. Von dem Verfasser stammt auch die Bezeichnung isohydrisch. Er nennt solche Lösungen isohydrisch, die sich gegenseitig nicht mehr beeinflussen. Die theoretische Betrachtung liefert sodann, dass die Ionenkonzentrationen in Lösungen zweier Elektrolyte mit gemeinsamem Ion gleich sein müssen, damit Isohydrie vorhanden ist. Haben wir zwei Säuren vor uns, die dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz folgen und seien von der Säure Aαgr-Ionen im Volumen V_A, von der Säure Bβgr-Ionen in V_B vorhanden, so tritt nur dann keine Veränderung in der Leitfähigkeit und somit in der Dissosiation ein, wenn

$$\frac{\alpha}{V_A} = \frac{\beta}{V_B}$$

ist, das heisst wenn die Ionenkonzentrationen gleich sind.

Für die eine Säure gilt die Gleichung

$$\left(\frac{\alpha}{V_A}\right)^2 = K_A \cdot \frac{n - \alpha}{V_A}.$$

Es bedeutet n die Anzahl g-Moleküle vorhandener Säure. Nach Mischung der beiden Säuren wird α das Anion der Säure A in α_1 verändert und β das Anion der Säure B in β_1, die positiven Ionen werden in $(\alpha_1 + \beta_1)$ verwandelt, ausserdem wird das Volumen V_A auf $V_A + V_B$ gebracht, so dass die Gleichung wird

$$\frac{\alpha_1}{V_A + V_B} \cdot \frac{\alpha_1 + \beta_1}{V_A + V_B} = K_A \cdot \frac{n - \alpha_1}{V_A + V_B}.$$

Ist nun wie angenommen die Konzentration der H-Ionen in diesem Falle gleich, so fällt die letzte Gleichung mit der ersten $\frac{\alpha_1}{V_A} = \frac{\beta_1}{V_B}$ zusammen.

Um zu sehen, welche Resultate die Methode ergibt, habe ich erst versucht, sie auf einen starken binären Elektrolyten anzuwenden, um vorerst für diese den Beweis der Richtigkeit zu erbringen. A. Wakemann[1]) hat in einer Arbeit das Gesetz der Isohydrie an solchen Körpern geprüft, die dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz folgen, während er für ein Gemisch Essigsäure und Salzsäure eine Berechnung ausliess. Er beobachtet gleichzeitig den Grad des Einflusses verschiedener Säuren auf Essigsäure, derselbe ist für das Gemisch Essigsäure und Salzsäure besonders stark, indem eine Salzsäure in einer $^1/_{2000}$ Konzentration der Essigsäure

[1]) Zeitschrift für physik. Chemie, Bd. 15 1894.

die Leitfähigkeit derselben noch deutlich beeinflusst. Ich habe zur Berechnung der von Wakemann beobachteten Resultate der Tabellen 30 — 34 durch isohydrische Einstellung von HCl mit Dichloressigsäure eine Konstante für die Salzsäure erhalten, mit Hilfe deren ich in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung die Werte 100 m und 100 k berechnen konnte. Ich will an der Hand eines Beispieles die Berechnung durchführen.

Betrachten wir den Fall bei der zweiten Mischung bei einer Verdünnung von 27.6 Litern. Vermischt man die beiden Säurelösungen in gleichen Volumen, so sind $^{20,2}/_{21\cdot 2}$ einer g-Mol. Essigsäure in 13.8 Litern Wasser und $^{1}/_{21\cdot 2}$ einer g-Mol. Salzsäure in demselben Volumen enthalten. Hiernach braucht eine g-Mol. Essigsäure 4.4 Liter (v_1) und eine g-Mol. HCl 492 Liter (v_2). Die Grösse der Dissoziation kann leicht nach folgender Formel berechnet werden.

$$\alpha = \frac{K.V}{2}\sqrt{1+\frac{4}{K.V}} - 1,$$

welche dem Ausdruck $\varkappa = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\cdot v}$ identisch ist. Für Essigsäure ist der Wert für K = 0,000018, für HCl als Mittelwert aus meinen Beobachtungen 0.278. Substituiert man die entsprechenden Werte der Essigsäure und HCl für K und V in der oben angeführten Formel, so zeigt sich, dass die Dissoziation der Essigsäure $\alpha_1 = 0{,}00888$ und die der HCl $\alpha_2 = 0{,}99$ ist. Die Bedingung des Gleichgewichtes zweier Säuren ist die, dass jede derselben

die gleiche Konzentration abgespaltener H-Ionen hat, oder dass:

$$\frac{\alpha_1}{v_1} = \frac{\alpha_2}{v_2}$$

ist. Die Konzentration der H-Ionen in der Essigsäurelösung ist $\frac{0{,}00888}{4{,}4} = 0{,}00202$, die der Salzsäure ist $\frac{0{,}99}{492} = 0{,}00202$. Die Lösungen sind also isohydrisch und keine wird bei Vermischung eine Veränderung erleiden.

Die Leitfähigkeit eines Elektrolyten hängt vom Grade seiner Dissoziation ab. In dem Säuregemisch sind $^{20\cdot2}/_{21\cdot2}$ g-Mol. Essigsäure vorhanden. Die Elektrizitätsmenge, welche vermittelst der Ionen die Lösung durchwandert, ist proport. $^{20,2}/_{21\cdot2}\ m_1$, d. i. 0,00888, die von $^1/_{21\cdot2}$ ist HCl $^1/_{21\cdot2}\ m_2 = 0{,}0468$, die ganze Menge ist proportional der Zahl 0,0088 + 0,0468 = 0,0556. Dieser Wert ist gleich dem Grade der Dissoziation eines g-Mol. in 27.6 Litern Wasser. Wie aus Tabelle 30 ersichtlich, stimmt dieser Wert mit dem von Wakemann beobachteten ganz gut überein. Hieraus lässt sich dann leicht K nach der angeführten Gleichung berechnen. Die Werte für die anderen Verdünnungen werden in entsprechender Weise gefunden, nur muss V für jeden Fall neu bestimmt werden. Die Resultate sind folgende.

Tabelle 30.

Mischung { Essigsäure / Salzsäure Verhältnis 20,2 : 1.

V	u	100 m beob.	100 m ber.	100 K beob.	100 K ber.
13.8	18.19	5.00	5.12	0,019	0,018
27.6	20.03	5.50	5.56	0,0115	0,01176
55.2	22.68	6.23	6.26	0,00748	0,00768
110.9	26.8	7.63	7.36	0,00539	0,00539
220.8	32.58	8.94	8.92	0,00396	0,00394
441.6	40.83	11.21	11.28	0,00320	0,00325
883.2	52.16	14.33	14.3	0,0027	0,00271

Tabelle 31.

Verhältnis der Essigsäure zur HCl 109 : 1.

V	u	100 m beob.	100 m ber.	100 K beob.	100 K ber.
11.75	7.42	2.04	1.97	0,00361	0,00338
23.5	9.61	2.64	2.57	0,00304	0,00291
47	12.65	3.48	3.4	0,00266	0,00256
94	19.95	4.66	4.48	0,00242	0,00226
188	22.93	6.30	6.16	0,00225	0,00216
376	31.3	8.6	8.35	0,00215	0,00203
752	42.98	11.81	11.51	0,00210	0,00215
1504	58.45	16.06	15.75	0,00204	0,00197

Tabelle 32.

Verhältnis der Essigsäure zur HCl 500 : 1.

V	u	100 m beob.	100 m ber.	100 K beob.	100 K ber.
8.25	8.47	1.34	1.32	0,0022	0,00205
16.5	6.71	1.85	1.77	0,0021	0,00196
33	9.22	2.56	2.52	0,00204	0,00198
66	12.94	3.56	3.48	0,00199	0,0019
132	18.07	4.97	4.85	0,00197	0,00188
264	25.13	6.9	6.93	0,00194	0,00196
528	35.11	9.65	9.37	0,00195	0,00184
1056	48.74	13.39	12.95	0,00197	0,00183

Tabelle 33.

Verhältnis der Essigsäure zur HCl 1000 : 1.

V	u	100 m beob.	100 m ber.	100 K beob.	100 K ber.
8.25	4.65	1.28	1.262	0,00201	0,00197
16.5	6.49	1.78	1.76	0,00196	0,00192
33	9.08	2.5	2.46	0,00194	0,00188
66	12.68	3.48	3.42	0,00191	0,00184
132	17.77	4.88	4.83	0,00190	0,00187
264	24.9	6.84	6.82	0,00190	0,00189
528	34.81	9.57	9.32	0,00192	0,00183
1056	48.87	13.45	12,9	0,00198	0,00182

Tabelle 34.

Verhältnis der Essigsäure zur HCl. 2000 : 1.

V	u	100 m beob.	100 m ber.	100 K beob.	100 K ber.
8.25	4.54	1.25	1.235	0.00191	0.00188
16.5	6.38	1.75	1.736	0.0019	0.00186
33	8.96	2.46	2.42	0.00188	0.00183
66	12.63	3.47	3.41	0.00189	0.00184
132	17.79	4.89	4.8	0.0019	0.00184
264	25.05	6.88	6.7	0.00193	0.00183
528	35.13	9.65	9.33	0.00195	0.00184
1056	49.43	13.58	12.9	0.00202	0.00182

Je mehr ich also mit der Verdünnung der Salzsäure heruntergehe, umsomehr nähert sich der Wert 100 K der Grösse 0,0018 dem Konstanzwert der Essigsäure. Trotz der starken Verdünnung ist aber ein Einfluss auf den Dissoziationsgrad der Essigsäure noch bemerkbar.

Die Löslichkeitsbeeinflussung von Salzen bietet, wie Nojes gezeigt hat, auch einen Weg zur Bestimmung des Dissoziationsgrades von Elektrolyten.

Bekanntlich besteht in einer gesättigten Lösung ein Gleichgewichtszustand zwischen dem festen Salz und dem gelösten Körper! Ferner ist die Löslichkeit unabhängig von der Menge der ungelösten Substanz, dem sogen. Bodenkörper. Die aktive Masse des Salzes ist also konstant, folglich auch die aktive Masse der gelösten Substanz. Ebenso ist das Verhalten zwischen Ionen

und undissoziiertem Anteil; für beide besteht ein Gleichgewichtszustand. Ändert man jedoch die Konzentration des einen Ions durch Zusatz eines Salzes mit gleichnamigem Ion, so wird der Gleichgewichtszustand verschoben. Nernst hat diese Frage theoretisch quantitativ erörtert, und folgende Formel dafür aufgestellt.

$$(m_0\alpha_0)^2 = m\alpha\,(m\alpha + x).$$

Hier ist m_0 die Löslichkeit in reinem Wasser, und α_0 der Dissoziationsgrad, m betrage die Löslichkeit bei Gegenwart des zweiten Elektrolyten, x sind die freien Ionen desselben und α der dazu gehörige Dissoziationsgrad.

Diese Gleichung gestattet die Löslichkeit nach dem Zusatz, aus der Löslichkeit in reinem Wasser und aus der Menge des Zusatzes zu berechnen. Nernst hat auf die Möglichkeit der Entscheidung der Frage hingewiesen, unter Zuhülfenahme dieser Methode, mit welchen Ionen wir es in ternären Elektrolyten zu tun haben, und Nojes hat auch verschiedene Salze daraufhin untersucht. Wenn wir nämlich zu einer gesättigten Lösung eines Chlorids $BaCl_2$ fügen, dann würden nur die Cl-Ionen einen Einfluss auf die Löslichkeit ausüben, indem die Löslichkeit herabgedrückt würde, während die BaCl-Ionen sich vollkommen indifferent verhalten, genau wie die Ba-Ionen. Nojes konnte in einer $^1/_{14}$ normal $BaCl_2$-Lösung keine merklichen Mengen von BaCl-Ionen nachweisen. Er hat ausserdem gezeigt, dass der Dissoziationsgrad,

welchen er aus der Löslichkeitsbeeinflussung erhält, für starke binäre Elektrolyte kleiner ist als der aus der Leitfähigkeit beobachtete, dem gegenüber aber eine Konstante berechnen lässt. Ausser diesen Untersuchungen sind noch Arbeiten über Gemische von Elektrolyten, von Schrader[1]), Hopfgartner[2]) und J. M. Gregor[3]) geliefert worden, welche alle die Annahme der Unveränderlichkeit der Überführungszahlen in Gemischen bis zu mässigen Konzentrationen prüften und dieselbe auch begründet fanden. Letzterer hat auch noch die Dissoziationsgrade der einzelnen Lösungen des Gemisches untersucht, und fand aus den berechneten Werten bei Prüfung der Dissoziationsisotherme eine ziemliche gute Konstante; für HCl in Mittel 0,29, während die von mir aus der Isohydrie erhaltene 0 278 beträgt.

Nachdem ich für die starken binären Elektrolyte auf diese Weise das Isohydriegesetz so gut bestätigt fand, ging ich dazu über es auf ternäre Salze anzuwenden.

Habe ich eine mittelstarke $MgCl_2$-Lösung zur Untersuchung vorliegen, so kann ich mindestens 3 verschiedene Ionengattungen annehmen, Mg und MgCl als Kation und Cl als Anion. Füge ich zu dieser Lösung z. B. KCl, so wird der Dissoziationsgrad der beiden Lösungen verschoben werden.

[1]) Zeitschrift für Elektrochemie.

[2]) Zeitschr. für physik. Chemie, Bd. 25 (1898).

[3]) Physik. Review, Bd. 42 (1899).

Habe ich aber zwei Lösungen deren Cl'-Konzentrationen gleich sind so kann ich die Lösungen in jedem Verhältnis mischen, ohne dass eine Beeinflussung stattfindet. Die MgCl- und Mg-Ionen bleiben wie bei der Löslichkeitsmethode ohne Einfluss auf den Gleichgewichtszustand. Ich habe also isohydrische Lösungen vor mir, deren eine Ionenkonzentration ich kenne. Aus der Leitfähigkeit der $MgCl_2$ Lösung allein wäre die Konzentration der beiden anderen Ionen nicht zu berechnen, da mir ihre Werte für die Wanderungsgeschwindigkeit unbekannt sind. Hier greift nun die Bestimmung dor Isohydrie mit einem binären Elektrolyten ein. Allerdings wird dadurch das Problem nicht endgültig gelöst. Da die Annahme, nur diese Ionen seien in der Lösung vorhanden, wohl nicht ganz zutrifft.

Die für $MgCl_2$ bei 25° beobachteten Resultate hat G. Kümmell berechnet und im Novemberheft der Zeitschrift für physik. Chemie unter eingangs erwähntem Titel veröffentlicht. Ich lasse diese Ausführungen hier kurz folgen: „$MgCl_2$ wird, wenn wir von Komplexen höherer Art absehen, in wässriger Lösung folgenden Zerfall zeigen

$$\text{I.} \quad MgCl_2 = MgCl^{\cdot} + Cl',$$

$$\text{II.} \quad MgCl^{\cdot} = Mg^{\cdot\cdot} + Cl'.$$

Für 25° ergaben die Beobachtungen

Gesamtkonzentr. der $MgCl^2$-Lösung	λv. Äquivalent Leitfähigkeit derselben	Konzentr. der isohydr. KCl-Lösung	Dissoziationsgrad der KCl-Lösung	Konzentr. der Cl-Ionen
1 : 0.5	56	1 : 0.60	0.68	1.133
1 : 0.667	63	1 : 0.806	0.703	0.872
1 : 1	69.1	1 : 1.215	0.72	0.593
1 : 2	77.5	1 : 2.434	0,754	0.310
1 : 10	99.5	1 : 12.2	0,88	0.0722
1 : 20	104.5	1 : 22.3	0.895	0.0401

Mit Hülfe der Leitfähigkeit sind wir imstande, diese Bestimmung der Konzentration der Cl-Ionen weiter zu verwenden. Sehen wir von einer etwaigen Reibung der Ionen untereinander ab — der hierdurch bedingte Fehler wird kaum ein paar Prozent betragen — und vernachlässigen wieder etwa vorhandene Komplexe Ionen höherer Art, so wird die Äquivalentleitfähigkeit der $MgCl_2$-Lösung durch die Gleichung:

I. $\lambda v = C_{Cl} V \cdot v_{Cl} + x \cdot V \cdot u_{MgCl} + (C_{Cl} - x) \cdot V u_{Mg/2}$

gegeben.

Worin V = Volumen das 1 Grammäquivalent enthält, C_{Cl} und x die Konzentrationen der Cl^1- und $MgCl^1$-Ionen, v und u die Wanderungsgeschwindigkeiten für unendliche Verdünnung bedeuten.

Denn es ist ja auch die Äquivalentleitfähigkeit einer KCl-Lösung durch die Gleichung

$$\lambda v' = \alpha v_{Cl} + \alpha u_k$$

gegeben; $\frac{\alpha}{v}$ ist aber gleich der Ionenkonzentration C oder $C \cdot V = \alpha$, also:

$$\lambda v' = C_{Cl} \cdot V v_{Cl} + C_k \cdot V u_k.$$

In der obigen Gleichung I kommen zwei Unbekannte vor, die Wanderungsgeschwindigkeit und Konzentration der $MgCl''$-Ionen, es scheint also, als ob wir mit der Bestimmung der Konzentration der Cl-Ionen auch nicht viel weiter kämen. Indessen lassen sich doch schon hieraus einige Schlüsse ziehen: so ergibt sich gleich der geringste Wert, den die Konzentration der $MgCl'$-Ionen überhaupt annehmen kann. Denn es erscheint von vornherein widersinnig, wollten wir den $MgCl'$-Ionen eine negative Wanderungsgeschwindigkeit beilegen. Mag dieselbe noch so klein sein, einen positiven Wert muss dieselbe behalten, sonst würden ja die $MgCl'$-Ionen nicht Kationen sein können, sondern müssten zur Anode wandern. Der kleinste Wert der Wanderungsgeschwindigkeit kann demnach sehr klein sein, nahe gleich 0, aber er muss positiv bleiben. Setzen wir ihn gleich 0, so erhalten wir aus der Gleichung I das Minimum der Konzentration der MgCl-Ionen für die untersuchten Lösungen mit den verschiedenen Werten von v (hier ist für 25° $v_{Cl} = 76$ und $u_{Mg'2} = 57$ gesetzt).

V =	0.5	0.667	1	2	10	20
C_{MgCl} =	0.68	0.38	0.17	0.044	0	0
in % der Gesamtkonz. =	34	25	17	9	0	0

Stellen somit diese Werte das Minimum dar, welches die Konzentrationen der $MgCl^{\cdot}$-Ionen annehmen können, so erhalten wir umgekehrt den Maximalwert, den sowohl Wanderungsgeschwindigkeit als Konzentration der $MgCl^{\cdot}$-Ionen erreichen, wenn wir die Annahme machen, dass in der konzentriertesten Lösung nur Cl'- und $MgCl^{\cdot}$-Ionen, aber keine $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen vorhanden seien. Unter dieser Voraussetzung wird die Konzentration der $MgCl^{\cdot}$-Ionen in der zweifach äquivalenten Lösung gleich der der Cl'-Ionen gleich $1 \cdot 133$, und die Gleichung I ergibt den Maximalwert von $u_{MgCl} = 23$. Dann würden in den verschiedenen Lösungen die Konzentrationen der $MgCl^{\cdot}$-Ionen die Werte annehmen.

$V =$	0.5	0.667	1	2	10	20
$C_{MgCl} =$	1.133	0.649	0.288	0.073	0	0
zu % der Gesamtkonz. =	57	43	29	15	0	0

Es liegt also u_{MgCl} zwischen 0 und 23, und die einzelnen Konzentrationen der $MgCl^{\cdot}$-Ionen zwischen den in den beiden vorhergehenden Tabellen angegebenen Werten. In einem Punkt stimmen beide Zahlenreihen überein: Von $^1/_{10}$ Äquivalentlösung abwärts sind $MgCl^{\cdot}$-Ionen nicht mehr vorhanden. Eine Möglichkeit, unter diesen Werten noch eine engere Auswahl zu treffen, lässt sich aus der Überführungszahl herleiten.

Damit an der Anode ein Grammäquivalent Cl ausgeschieden werden kann, müssen von der Anode fortwandern:

$$\frac{u_1}{u_1 + v} \cdot \frac{a}{a + b} \text{ MgCl}^{\cdot}\text{-Ionen}$$

$$\text{und } \frac{u_2}{u_2 + v} \cdot \frac{b}{a + b} \text{Mg}^{\cdot\cdot}\text{-Ionen}$$

(hier sind zu setzen $u_1 = u_{MgCl}$, $u_2 = u_{Mg^2}$ $v = v_{Cl}$), dann bleiben ebensoviel $Cl^{\cdot}$-Ionen übrig, zu ihnen wandern gleichzeitig zu:

$$\frac{v}{u_1 + v} \cdot \frac{a}{a + b} + \frac{v}{u_2 + v} \cdot \frac{b}{a + b} \text{ Cl-Ionen}$$

dies ist also gleich der Überführungszahl des Chlors.

In diesen Formeln sollen die a und b ausdrücken, wie sich der Strom zwischen den einzelnen Ionen $MgCl^{\cdot} + Cl'$ und $Mg^{\cdot\cdot} + Cl'$ verteilt. Wir denken uns die Lösung in zwei Teile geteilt, die eine enthalte nur die $MgCl^{\cdot}$- und ebensoviel $Cl^{\cdot}$-Ionen, die andere die $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen nebst den dazu gehörigen Cl'-Ionen, die Konzentrationen seien für $MgCl^{\cdot}$- und $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen die der Gesamtlösung. Ist das Leitvermögen der beiden Teile $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$, so wird sich der Strom zwischen beiden im Verhältnis ihrer Leitvermögen teilen, und es muss die Beziehung: $\varkappa_1 + \varkappa_2 = \varkappa_0$, dem Leitvermögen der Gesamtlösung bestehen.

Es ist aber $\varkappa_0 \cdot V \cdot 10^3 = \lambda v = \alpha\lambda\infty = C \cdot V \cdot \lambda\infty$ $= C_1 V(u_1 + v) + C_2 V(u_2 + v)$, also

$$\varkappa_1 = \frac{C_1(u_1 + v)}{10^3}, \quad \varkappa_2 = \frac{C_2(u_2 + v)}{10^3},$$

worin der Bequemlichkeit halber C_1 und C_2 die Konzentrationen der $MgCl^{\cdot}$- und $Mg/2^{\cdot\cdot}$-Ionen be-

deuten. Demnach wird die Überführungszahl des Chlors:

$$2) \qquad n_{Cl} = \frac{v}{u_1 + v} \cdot \frac{C_1(u_1 + v)}{C_1(u_1 + v) + C_2(u_2 + v)} + \frac{v}{u_2 + v} \cdot \frac{C_2(u_2 + v)}{C_1(u_1 + v) + C_2(u_2 + v)} = \frac{v \cdot (C_1 + C_2)}{C_1(u_1 + v) + C_2(u_2 + v)}.$$

Diese „wahre" Überführungszahl können wir aber nicht beobachten, denn es wird gleichzeitig durch den Strom Chlor in den $MgCl^{\cdot}$-Ionen von der Anode fortgeführt. Die beobachtete oder wie ich sie nennen will, scheinbare Überführungszahl finden wir, wenn wir die in den $MgCl^{\cdot}$-Ionen fortgeführte Chlormenge von der in der Formel 2 gegebenen in Abzug bringen; es wird dann die „scheinbare" Überführungszahl des Chlors sich berechnen:

$$3) \qquad n'_{Cl} = \frac{v \cdot (C_1 + C_2)}{C_1(u_1 + v) + C_2(u_2 + v)} - \frac{u_1}{u_1 + v} \cdot \frac{C_1(u_1 + v)}{C_1(u_1 + v) + C_2(u_2 + v)} = \frac{v(C_1 + C_2) - n_1 \cdot C_1}{C_1(u_1 + v) + C_2(u_2 + v)}.$$

In Verbindung mit der Gleichung I lassen sich hieraus $u_1 + C_1$ Wanderungsgeschwindigkeit und Konzentration der $MgCl^{\cdot}$-Ionen berechnen. So finden wir für ihre Konzentration:

$V =$	0.5	0.667	1	2	10	20
$n^1_{Cl} =$	0.7	0.69	0.67	0.66	0.63	0.60
$C_{MgCl} =$	0.8	0.4	0.15	0	0	0

ein Ergebnis, welches zeigt, dass die so gefundenen Konzentrationen den Grenzwerten der geringstmöglichen Konzentrationen der MgCl - Ionen nahe rücken. In entsprechender Weise resultiert eine mittlere Wanderungsgeschwindigkeit für dieselben, die zwischen 0 und 10 liegt.

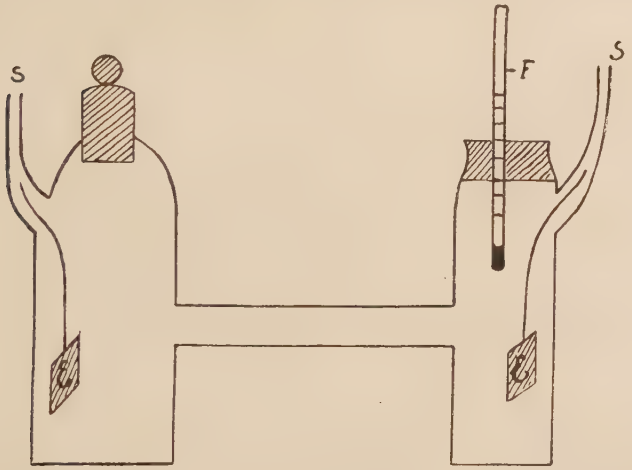
Man wird sich freilich hüten müssen, diesem Ergebnis allzuviel Gewicht beizulegen; die blosse Betrachtung, dass für $^1/_{10}$ Äquivalentlösung (Hittorfs Zahlen extrapoliert) die Überführungszahl 0.63 sich ergibt, während die Berechnung die Zahl 0,57 liefert, würde zeigen, dass noch Komplikationen vorliegen, also doch vielleicht noch höhere Ionenkomplexe in der Lösung sich befinden. So kann man höchstens den Schluss ziehen, dass die Wanderungsgeschwindigkeit der MgCl-Ionen zwischen 0 und 10 Einheiten liegt und dass in entsprechender Weise die Konzentrationen der MgCl'-Ionen in der Nähe der Zahlen zu suchen sind:

$V =$	0.5	0.667	1	2
$C_{MgCl} =$	0.8	0.45	0.2	0.05

Hiermit wäre die theoretische Seite genügend beleuchtet und ich kann nun dazu übergehen, die beobachteten Resultate zu besprechen.

Experimenteller Teil.

Die Methode der Leitfähigkeitsbestimmungen der Lösungen und Gemische war die nach F. Kohlrausch unter Benutzung der Wheatstoneschen Brücke mit Telephon. Das zu meinen Beobachtungen verwandte Gefäss war von beistehender Form.



E und E^1 sind Platinelektroden, deren Drahtzuleitungen in Glas eingeschmolzen sind und in die seitlichen Arme S ragen. In die rechte Öffnung des Gefässes taucht ein Thermometer, während die Linke mit einem geschliffenen Stopfen verschliessbar ist. Als Lösungswasser für die verschiedenen Salze

wurde Leitfähigkeitswasser von Kahlbaum verwandt, wie überhaupt alle verwendeten Salze chemisch reine Kahlbaum'sche Präparate waren. Das Wasser zeigte eine Leitfähigkeit von $0{,}4 \cdot 10^{-5}$. Dieselbe wurde mit einem Gefäss bestimmt, welches sich von dem obigen prinzipiell nur durch den Abstand der Elektroden unterschied.

Da ich es nur mit gutleitenden Elektrolyten zu tun hatte, kam die Leitfähigkeit des Wassers von so geringem Betrag, wie bereits angeführt, kaum in Betracht. Wohl aber war der Widerstand des Stromkreises zu berücksichtigen, welcher 0.075 Ohm betrug.

Bei Bestimmung des Isohydriepunktes habe ich folgendermassen verfahren: Eine Salzlösung, deren Ionenkonzentration zu bestimmen war, habe ich mit einer solchen von bekannter Konzentration und einem gleichnamigen Ion vermischt. Durch schrittweise Annäherung von beiden Seiten konnte ich den Punkt finden, wo beide Lösungen isohydrisch waren, indem dann, und nur dann ein Gemisch von ganz beliebigen Mengenverhältnissen der beiden Lösungen genau das arithmetische Mittel aus den Leitfähigkeiten der Einzellösungen darstellte. War der Isohydriepunkt durch Mischen von 3 Teilen der einen Lösung und einem Teil der anderen gefunden, so stellte ich noch zwei Beobachtungen an, um zu prüfen, ob Isohydrie für jedes Mischungsverhältnis vorhanden sei, indem ich einmal gleiche Teile, das andermal 1 : 3 Teilen

mischte. Die Einstellung konnte bis $^1/_2$ % genau geschehen. Ich gehe nun zur Untersuchung der einzelnen Lösungen über, indem ich damit beginne, die Resultate, welche ich für die Salzsäure erhalten habe, zu erörtern. Ich wählte zur Einstellung der HCl eine starke organische Säure, die Dichloressigsäure mit der Konstanten $K = 0.051$. Die beobachteten Resultate für den Isohydriepunkt und Konzentration der Lösungen waren die in umstehender Tabelle angegebenen.

Hier sind I—IV die Werte für Volumen, spezifische Leitfähigkeit, molekulare Leitfähigkeit und Dissoziationsgrad für Dichloressigsäure, V—VIII ist dasselbe für Salzsäure; IX ist die Konzentration der H·-Ionen, wie sie sich aus λv und $\lambda \infty$ der Salzsäure berechnet. X bedeutet die tatsächlich beobachtete H·-Ionenkonzentration aus der Isohydrie mit Dichloressigsäure; ferner die Reihen XI—XIII die Beobachtungen und Berechnungen der verschiedenen Mischungsverhältnisse.

Die Bedingung laute also:

$$\frac{\alpha_{\text{Dichloressigs.}}}{v_{\text{Dichloressigs.}}} = \frac{\alpha_{\text{Salzsäure}}}{v_{\text{Salzsäure}}}$$

Dies trifft nach den Beobachtungen aber nur für $^1/_{100}$ $CHCl_2COOH$ mit $^1/_{113 \cdot 5}$ HCl zu, während die anderen Konzentrationen von einander verschieden sind. Es lässt sich daher der wirkliche Dissoziationsgrad der Salzsäure berechnen, wenn ich in obiger Gleichung α-Salzsäure als Unbekannte betrachte und die Proportion für die verschiedenen

Isohydriegemisch von Dichloressigsäure und Salzsäure.

$CHCl_2CO^1OH : \lambda\infty = 385$ | $HCl : \lambda\infty = 414$

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI		XII		XIII	
V	100 K	λv	α	V	100 K	λv	α	in HCl C_H aus $\frac{\lambda v}{\lambda\infty}$	C_H aus Isohydrie mit $CHCl_2COOH$	Gemisch 1 : 3		Gemisch 3 : 1		Gemisch 1 : 1	
										beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
100	3.29	329	0.855	113.5	3.52	400	0.970	0.00855	0.00855	3.45	3.465	3.95	3.355	3.41	3.405
50	5.9	295	0.766	62	6.42	398	0.96	0.01546	0.01535	6.4	6.4	6.12	6.112	6.25	6.27
20	12.04	240.8	0.626	28.7	13.65	391	0.945	0.0333	0 0313	13.27	13.25	12.48	12.49	12.94	12.975
10	19.5	195	0.508	15.4	24.7	380	0.915	0.0595	0.0508	23.3	23.4	20.85	20.85	22.1	22.15

Verdünnungen ausrechne. Den erhaltenen Wert für α_{HCl} setze ich jeweils in die Gleichung $K_{HCl} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}$ ein und erhalte so den Mittelwert für die Konstante der Salzsäure zu 0.278, welche ich zur Berechnung der Tabellen 30—34 der Wakemannschen Arbeit benutzt habe.

Nun will ich zur Besprechung der Lösungen ternärer Elektrolyte übergehen. Es war interessant zu wissen, welchen Einfluss die Temperatur auf die Konzentration und Wanderungsgeschwindigkeit der einzelnen Ionen habe. Ich untersuchte daher die $MgCl_2$-Lösung bei verschiedenen Temperaturen und zwar in dem Konzentrationsinterval von 2 g Äquivalent im Liter bis zu 0.1 g Äquivalent. Die Resultate jeder Temperatur will ich einzeln besprechen. So stellen sich die Beobachtungen für 28° wie aus umstehender Tabelle ersichtlich.

Die Werte für $\lambda\infty MgCl_2$ und $\lambda\infty KCl$ sind aus den λv- und $\lambda\infty$-Werten bei 18° (nach Kohlrausch berechnet worden. Wir sehen, dass die Konzentrationen der Cl-Ionen aus der Isohydrie bedeutend grösser sind, wie aus $\lambda v\, MgCl_2$ und $\lambda\infty MgCl_2$ berechneten. Mit Abnahme der Konzentration nähern sich jedoch die Werte ganz bedeutend. Die 3 verschiedenen Mischungsverhältnisse bestätigen die Isohydrie in guter Weise. Will ich nun aus diesen durch Beobachtung erhaltenen Zahlen die Konzentration der Komplexionen ausrechnen, so verfahre ich genau wie in der Einleitung angegeben.

Isohydriegemisch von $MgCl_2$ und KCl bei 28°.

$MgCl_2$ $\lambda\infty = 141$				KCl $\lambda\infty = 160.4$						Gemisch 1:3		Gemisch 3:1		Gemisch 1:1	
V	k	λv	α	V	k	λv	α	C_{Cl} aus $\frac{\lambda v}{\lambda\infty}$	C_{Cl} aus der Isoh.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
0.5	127	63.6	0.453	0.575	193	111	0.692	0.906	1.205	176	176.5	141.6	141	160.5	160
0.571	115	66	0.47	0.658	171.2	112.5	0.701	0.822	1.068	157.6	157.3	129	129.4	143.5	143.3
0.667	104.8	69.9	0.498	0.767	149.2	114.3	0.713	0.746	0.93	138.5	138.1	116.5	115.9	126.5	127
1	76	76	0.541	1.15	102.5	118	0.736	0.541	0.64	96	95.9	82	82.6	89	89.5
2	43.7	87.2	0.622	2.3	54.9	126	0.785	0.311	0.342	52	52.1	46.5	46 5	49.5	49.3
2.5	36	90	0.641	2.88	44.2	127.5	0.796	0.257	0.276	42.1	42.15	38.2	38.05	40.3	40.1
5	19.6	98	0.7	5.75	22.9	131.5	0.82	0.14	0.1428	22.1	22.1	20.5	20.4	21.35	21.25
10	10.45	104.5	0 743	11 5	12	138	0 86	0.0743	0.0748	11.65	11.61	10.8	10.84	11.25	11.25

Nach der Gleichung, welche ich hier noch einmal wiederholen möchte

$$\lambda v = C_{Cl} \cdot V v_{Cl} + xV \cdot u_{MgCl} + (C_{Cl} - x) \cdot V u_{Mg2}$$

erhalte ich bei der Annahme, die Wanderungsgeschwindigkeit sei 0, das Minimum der Konzentration der MgCl-Ionen, denn nur diese Art Komplexionen wollen wir bei der Berechnung berücksichtigen, oder die Konzentration erreicht in dem Volumen 0.5 ihr Maximum, d. h. sie ist gleich der Konzentration der Cl-Ionen.

Für $u_{MgCl} = 0$ erhalten wir das Minimum der Konzentration.

V =	0.5	0.571	0.667	1	2	2.5	5	10
C_{MgCl} =	0.703	0.584	0.436	0.234	0.0744	0.048	0	0
in % der Gesamtkonz. =	35.2	33.3	29.1	23.4	14.9	12	—	—

Wären in der 2fach Äquivalentlösung nur MgCl'- und Cl'-Ionen vorhanden, so würde $C_{MgCl} = 1.205$ werden, und u_{MgCl} berechnete sich zu 25.2. Ich erhalte also als Maximum der Konzentration der Komplexionen

V =	0.5	0.571	0.667	1	2	2.5	5	10
C_{MgCl} =	1.205	1	0.745	0.402	0.127	0.082	0	—
in % der Gesamtkonz. =	60.3	57.1	49.8	40.2	25.4	20.5	—	—

Die Grössen $u_{Mg/2} = 60.5$ und $v_{Cl} = 80{,}5$ erhalte ich aus der Wanderungsgeschwindigkeit und $\lambda\infty$ bei 18° (nach Kohlrausch) und aus $\lambda\infty$ bei 28°.

Zwischen diesen beiden berechneten Grenzwerten der Konzentration der $MgCl'$-Ionen muss der wirkliche Wert liegen.

Mit Hülfe der Gleichung 3 des theoretischen Teiles

$$n_{Cl} = \frac{v\,(C_1 + C_2) - u \cdot C_1}{C_1\,(u_1 + v) + C_2\,(u + v)}$$

lässt sich u_1 die Wanderungsgeschwindigkeit der $MgCl'$-Ionen und ihre Konzentration C_1 berechnen.

V	C_{Cl}	C_{MgCl}	$C_{Mg,2}$	nCl beob.	nCl ber.	C_{MgCl} in % der Gesamt-Konz.
0.5	1.205	0.845	0.36	0.7	0.7	42.25
0.571	1.068	0.694	0.374	0.69		39.6
0.667	0.93	0.519	0.400	0.665	0.69	34.5
1	0.64	0.279	0.361	0.65	0.67	27.9
2	0.342	0.0885	0.258	0.61	0.66	17.7
2.5	0.276	0.0572	0.22	0.603		14.3
5	0.1428	0	0		0.657	0

Die Werte der Überführungen sind annähernd dieselben wie sie G. Kümmell verwendet hat (loc. cit.). Ich habe die Berechnung so angestellt, dass ich für $v = 0.5$ die Überführungszahl 0.7 erhielt, so dass sich die Werte für die anderen Konzentrationen wie angegeben stellen. Man kann schon hieraus ersehen, dass der Wert der Wanderungsgeschwindigkeit $u_{MgCl} = 10$ weit hinter denen der einfachen Ionen zurücksteht, wie es auch zu erwarten war.

Würde man die Konzentrationen der Cl'-Ionen, wie sie die Beobachtungen liefern, als Kurven auf-

tragen, so würden die beiden bei $V = 5$ sich schneiden resp. zusammenlaufen; parallel hierzu liefert die Berechnung, dass in einer $^1/_5$ äquivalent. Lösung keine Komplexionen mehr vorhanden sind. In einer 2fach äquivalent Magnesiumchloridlösung sind bei 28° also hauptsächlich $MgCl^{\cdot}$- und Cl'-Ionen vorhanden, während die $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen nur noch 17 % der Gesamtkonzentration betragen. Die berechneten Überführungszahlen des Cl nehmen aber nicht parallel den Hittorfschen mit der Verdünnung ab, sondern viel schneller als diese, so dass, während die Hittorfsche Beobachtung für $^1/_2$ äquivalent. Lösung 0.66 beträgt, die nach Formel 3 berechnete bereits auf 0.61 gesunken ist.

Für 21° erhielt ich die in nachfolgender Tabelle enthaltenen Zahlen.

Die Werte $\lambda\infty MgCl_2$ und $\lambda\infty KCl$ sind wieder auf die gleiche Weise erhalten worden, wie bei den Beobachtungen für 28°. Die Konzentration ist gegenüber den Werten für 25 und 28° deutlich gesunken. Die Mischungsverhältnisse geben auch hier den Beweis für die Richtigkeit der gesuchten Isohydrie.

Für $u_{Mg^{\cdot\cdot}}$ erhalte ich hier 52.2 und v_{Cl} wird gleich 69.8. Das Minimum der Konzentration der Komplexionen berechnet sich

für $ClMgCl = 0$

$V =$	0.5	0.571	0.667	1	2	2.5	5
$C_{MgCl} =$	0.463	0.347	0.2425	0.0785	0	—	—
in % der Gesamtkonz. =	23.3	78.75	16.2	7.85	—	—	—

Isohydriegemisch von $MgCl_2$ und KCl bei 21°.

$MgCl_2 \lambda\infty = 122$				$KCl \lambda\infty = 140{,}5$						Gemisch 1:3		Gemisch 3:1		Gemisch 1:1	
V	K	λv	α	V	K	λv	α	Cl aus $\frac{\lambda v}{\lambda\infty}$	Cl aus der Isohydrie	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
0.5	109.5	54.9	0.451	0.65	154.5	100.5	0.715	0.902	1.1	143.5	143.2	121.5	120.9	131	131.5
0.571	99.9	57.2	0.469	0.742	196	101	0.72	0.824	0.97	126.8	126.9	108.5	108.9	118.5	117.9
0.667	90.8	60.5	0.497	0.867	119	103	0.734	0.745	0.849	111.5	111.95	97.5	97.8	104.5	104.9
1	65.9	65.9	0.5405	1.3	81	105 2	0.748	0.5405	0.575	77.3	77.2	69.6	69.7	73.6	73.45
2	37.9	75.5	0.621	2.6	42.5	110.5	0.786	0.311	0.302	41.3	41.35	39.2	39.05	40	40.2
2.5	31.2	78	0.641	3.25	34.7	112.8	0.804	0.257	0.247	33.8	33.8	32.15	32.1	32.9	32.95
5	17	85	0.695	6.5	17.9	116.3	0.828	0.139	0.1275	17.7	17.7	17.25	17.2	17.5	17.45
10	9.03	90.3	0.741	13	9 4	123	0.876	0.0741	0.0675	9.36	9.34	9.15	9.135	9.2	9.24

Als Maximum der Konzentration C_{MgCl} bei der Annahme, $Mg^{\cdot}$-Ionen seien in einer zweifach äquivalent. Lösung nicht mehr vorhanden, erhalte ich: $u_{MgCl} = 30.2$.

$V =$	0.5	0.571	0.667	1	2	2.5
$C_{MgCl} =$	1.1	0.824	0.576	0.1864	0	0
in % der Gesamtkonz. =	55	47.1	38.4	13.64	—	—

Berechne ich nach Gleichung 3 die Überführungszahl des Cl' zu 0.7, so wird $u_{MgCl} = 3$.

V	C_{Cl}	C_{MgCl}	$C_{Mg^{\cdot}}$	n_{Cl} ber.	n_{Cl} nach Hittorf	C_{MgCl} in % der Ges.-Konz.
0.5	1.1	0.508	0.632	0.7	0.7	25.4
0.571	0.97	0.355	0.615	0.67	—	20.25
0.667	0.849	0.245	0.604	0.65	0.69	16.3
1	0.575	0.0842	0.5195	0.6	0.67	8.42
2	0.302	—	—	—	—	—

Der Wert für die Wanderungsgeschwindigkeit der $MgCl^{\cdot}$-Ionen nimmt also mit der Temperatur bedeutend ab. Auch hier kann ich wiederum beobachten, dass die $MgCl^{\cdot}$-Ionen, wie sie sich aus der Berechnung ergeben, mit den Konzentrationen der beobachteten Cl'-Ionen parallel verlaufen. Die Überführungszahl nimmt auch hier, und zwar noch schneller ab, als bei 25° oder 28°, gegenüber den Hittorfschen Werten für n_{Cl}.

Für 18° benutzte ich die Werte von Kohlrausch für $u_{Mg^{\cdot}} = 49.2$ und $v_{Cl'} = 65.9$, sodass $\lambda\infty = 115$ wird.

Isohydriegemisch von $MgCl_2$ und KCl bei 18°.

$MgCl_2$ $\lambda\infty = 115$				KCl · $\lambda\infty = 132$											
V	100 K	λv	α	V	100 K	λv	α	C_{Cl} aus $\frac{\lambda v}{\lambda\infty}$	C_{Cl} aus Isoh. mit KCl	Gemisch 1:3		Gemisch 3:1		Gemisch 1:1	
										beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
0.5	103,5	51.8	0.45	0.7	139	93	0.71	0.903	1.06	130.2	130.1	113	112.4	121.5	121.2
0.571	94.1	53.9	0.468	0.8	120.8	96.1	0.735	0.820	0.921	103.5	103.7	100.2	100.6	106.8	107.1
0.667	85.2	56.9	0.495	0.934	105	98	0.74	0.743	0.791	99.9	100	91.6	91.65	95	95.1
1	62	62	0.54	1.4	72	100.8	0.764	0 54	0.546	69.6	69.5	64.56	64.5	67.1	67
2	35.6	71.2	0.62	2.8	36.2	102.3	0.772	0.31	0.276	36.1	36.05	35.6	35.7	36	35.9
2.5	29.3	75.2	0.639	3.4	31.5	107	0.812	0.256	0.239	30.5	30.5	29.4	29.45	30.25	30.15
5	16	80	0.693	7	15.9	111	0.845	0.1388	0.1218	15.9	15.92	15.95	15.97	15.9	15.95
10	8.5	85	0.727	1.4	8.23	115	0.88	0.0727	0.063	8.3	8.3	8.4	8.43	8.35	8.36

Der Wert für C_{Cl} aus der Isohydrie berechnet ist von 1.1 bei 21°, auf 1.06 bei 18° gesunken, ebenso haben die Konzentrationen der anderen Verdünnungen einen geringen Wert angenommen. Berechne ich das Minimum der Konzentration der MgCl'-Ionen, so erhalte ich für $u_{MgCl} = 0$ gesetzt:

V =	0.5	0.571	0.667	1	2	2.5
C_{MgCl} =	0.3725	0.238	0.116	0.0122	0	0
in % der Gesamtkonz. =	18.65	13.64	7.74	1.22	—	—

Berechne ich das Maximum der MgCl'-Konzentration, so wird $u_{MgCl} = 31.9$, und die Konzentrationen der verschiedenen Verdünnungen sind folgende:

V =	0.5	0.571	0.667	1	2	2.5
C_{MgCl} =	1.06	0.675	0.329	0.0347	0	0
in % der Gesamtkonz. =	53	38.6	21.95	3.47	—	—

Da der Wert für die Wanderungsgeschwindigkeit t = 21° nur noch 3 betrug, so muss derselbe für 18° noch weit geringer sein, denn wir haben gesehen, dass die Wanderungsgeschwindigkeit der Komplexionen entsprechend derjenigen der einfachen Ionen mit Temperaturabnahme geringer wird. Die Beobachtungsfehler spielen bei diesen geringen Werten aber bereits eine so grosse Rolle, dass die genaue Berechnung eines u-Wertes für die MgCl'-Ionen nach Gleichung 3 nicht durchzuführen ist. Man kann nur sagen, dass die Konzentrationen der MgCl'-Ionen den berechneten Werten der

geringstmöglichsten Konzentration nahe kommen. Durch Kombination von Gleichung 1 und 3 erhält man hier folgende Werte.

V	C_{Cl}	C_{MgCl}	$C_{Mg/2}$	C_{MgCl} in % der Gesamt-Konz.
0.5	1.06	0.319	0.641	15.95
0.571	0.921	0.1382	0.7828	7.90
0.667	0.791	—		0

Noch mehr gilt dies für die Beobachtungen bei 15°. Hier schneiden sich die Kurven der beobachteten Cl-Konzentrationen bereits bei einer Verdünnung von V = 0.668. Nach den gemachten Erfahrungen lässt sich also vorhersagen, dass bei dieser Temperatur in einer $1^1/_2$fach äquivalent Lösung nur noch geringe Mengen von Komplexionen vorhanden sind. (Siehe Tabelle S. 37.)

Für $u_{Mg/2}$ berechne ich 45.8, v_{Cl} wird gleich 61.2, darnach ist $\lambda\infty_{MgCl_2} = 107$.

Als Minimum der Konzentration bekomme ich beistehende Werte.

V =	0.5	0.571	0.667	1	2
C_{MgCl} =	0.1728	0,118	0.0453	0	0
in % der Gesamtkonz. =	8.65	6.74	3;02	—	—

Die Maximalkonzentrationen berechnen sich aus $u_{MgCl} = 37.2$ zu folgenden Zahlen;

V =	0.5	0.571	0.667	1	2
C_{MgCl} =	0.98	0.625	0.256	0	0
in % der Gesamtkonz. =	49	35.7	17.1	0	—

Isohydriegemisch von $MgCl_2$ und KCl bei 15°.

$MgCl_2$ $\lambda\infty = 107$ — KCl $\lambda\infty = 123.6$

V	100 K	λv	α	V	100 K	λv	α	C_{Cl} aus $\frac{\lambda v}{\lambda\infty}$	C_{Cl} aus Isoh. mit KCl	Gemisch 1:3		Gemisch 3:1		Gemisch 1:1	
										beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
0.5	96.4	48.2	0.45	0.75	121.5	91	0.736	0.9	0.98	115.2	115.2	103	102.7	108.5	108.95
0.571	86.5	49.4	0.46	0.858	108	92.5	0.75	0.807	0.868	102	102	92	91.9	97.5	97.25
0.667	78.1	52.1	0.486	1	93.1	93.1	0.753	0.729	0.753	89.4	89.4	82	81.85	85.4	85.6
1	56.7	56.7	0.529	1.5	63.1	94.5	0.765	0 529	0.51	61.4	61.5	58.5	58.3	59.8	59.9
2	32.8	65.5	0.611	3	33.1	99.1	0.802	0.306	0.267	33	33.02	32.95	32.9	32.9	32.95
2.5	26.9	67.2	0.628	3.75	26.9	101	0.82	0.251	0.219	26.9	26.9	26.8	26.9	26.85	26.9
5	14.7	73.5	0.686	7.5	13.88	104	0.841	0.1372	0.112	14.1	14.06	14.55	14.49	14.2	14.29
10	7.79	77.9	0.727	1.5	7.25	108.8	0.88	0.0727	0.0588	7.4	7.385	7.55	7.54	7.37	7.385

Die Konzentration der $MgCl'$-Ionen beträgt bei dieser Temperatur in einer 2f. Äquivalentlösung höchstens 1.5%, wie aus beistehender Tabelle ersichtlich.

V	C_{Cl}	C_{MgCl}	$C_{Mg/2}$	C_{MgCl} in % der Gesamt-Konz.
0.5	0.98	0.0262	0.954	1.31
0.571	0.868			0

Auf jeden Fall kommt die Wanderungsgeschwindigkeit den 0-Wert sehr nahe. Den umgekehrten Fall bieten die Beobachtungen bei 30°. Bei dieser Temperatur erreichen die $MgCl'$-Ionen einen so hohen Prozentsatz der Gesamtkonzentration, dass die $Mg''/_2$-Ionen in einer 2f. Äquivalentlösung fast vollständig verschwunden sind.

Die Resultate der Beobachtungen stellen sich wie in nebenstehender Tabelle folgt.

Als Werte für das Minimum der Konzentration der $MgCl'$-Ionen erhalte ich:

V =	0.5	0.571	0,667	1	2	2.5	5	10
C_{MgCl} =	0.846	0.7	0.555	0.298	0.101	0.0779	0.027	0.010
in % der Gesamtkonz. =	42.3	40	37	29.8	20.2	19.7	13.5	10.5

Setze ich C_{MgCl} für V = 0.5 gleich 1.268 der Konzentration der Cl'-Ionen, so erhalte ich für $u_{MgCl} = 20.9$ den Maximalwert der Wanderungsgeschwindigkeit.

Isohydriegemisch von $MgCl_2$ und KCl bei 30°.

$MgCl_2\lambda\infty = 147$				$KCl\lambda\infty = 166.5$						Gemisch 1 : 3		Gemisch 3 : 1		Gemisch 1 : 1	
V	100 K	λv	α	V	100 K	λv	α	C_{Cl} aus $\frac{\lambda v}{\lambda\infty}$	C_{Cl} aus der Isohydrie mit KCl	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
0.5	132.7	66.5	0.4535	0.545	211	114.8	0.69	0.908	1.268	191	191.4	153	152.3	171	171.8
0.571	120.2	68.8	0.47	0.622	186.5	116	0.698	0.823	1.12	170.5	169.9	136	136.8	154	153.3
0.667	109	72.9	0.497	0.727	163	118	0.71	0.746	0.98	149	149.5	123.2	122.5	136.4	136
1	79.2	79.2	0.54	1.09	111.5	121	0.729	0.54	0.668	103	103.4	87.5	87.3	95	95.4
2	45.7	91.1	0.62	2.18	58.9	128.5	0.771	0.31	0.354	55.5	55.6	49.2	49	52	52.3
2.5	37.5	93.5	0.64	2.725	48	130.5	0.784	0.256	0.288	45.5	45.4	40	40.1	43	42.8
5	20.5	102.5	0.698	5.45	25.1	136.8	0.823	0.1398	0.151	24	23.95	21.58	21.65	22.85	22.8
10	10.95	109.4	0.743	10.9	13.05	143	0.86	0.0743	0.079	12.52	12.5	11.5	11.45	12	11.97

V =	0.5	0.571	0,667	1	2	2.5	5	10
C_{MgCl} =	1.268	1.047	0.83	0.447	0.151	0.1165	0.0404	0.0157
in % der Gesamtkonz. =	63.5	60	55.4	44.7	30.2	29.2	20.2	15.7

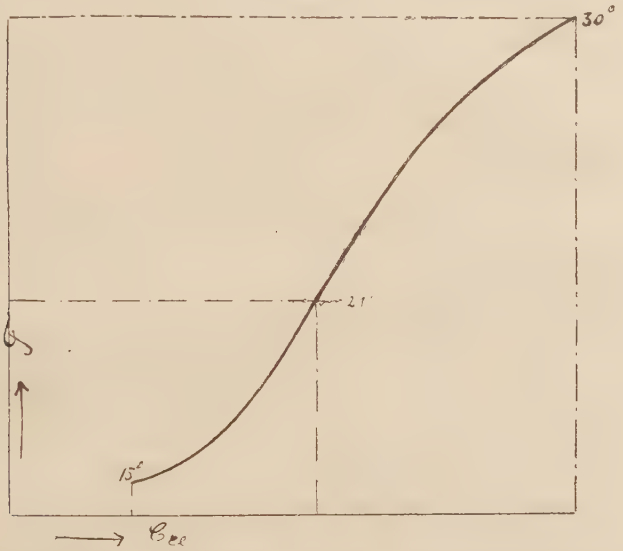
Ich erhalte wieder aus beiden Gleichungen folgende Mittelwerte der MgCl'-Konzentrationen.

V	C_{Cl}	C_{MgCl}	$C_{Mg/2}$	C_{MgCl} in % der Gesamt-Konz.
0.5	1.268	0.917	0.351	45.9
0.571	1.12	0.72	0.40	41.2
0.667	0.98	0.545	0.435	36.4
1	0.668	0,253	0.415	25.3
2	0.354	0.0397	0.314	7.95
2.5	0.288	0		0

Die Berechnung der Überführungszahl nach Gleichung 3 lässt erkennen, dass die Konzentration der Komplexionen dem vorstehenden Maximalwert derselben nahe kommt. Die Temperatur beeinflusst also die Konzentrationsverhältnisse der verschiedenen Ionen in den untersuchten Verdünnungen der Magnesiumchloridlösung sehr stark. Für 28 ° stellt sich die Berechnung am günstigsten, indem hier die Beobachtungsfehler die geringste Differenz zwischen Beobachtung und Berechnung hervorrufen.

Trägt man die Werte Cl - Konzentration als Abszisse auf, die Temperaturen von 15 – 30 ° als Ordinate, so erhält man eine Kurve, die anfangs

langsam ansteigt, dann schneller, und hierauf wieder allmähliches Ansteigen zeigt. Sie hat die Gestalt einer Schleife: bei 21° liegt ihr Wendepunkt. In



der Nähe dieses Temperaturpunktes liegt der Ort, wo nach der Berechnung fast gleiche Mengen $MgCl^{\cdot}$- und $Mg/_2^{\cdot\cdot}$-Ionen in der zweifach Äquivalentlösung vorhanden sind, was aus beistehender Zusammenfassung der Werte für die verschiedenen Temperaturen hervorgeht.

	V = 0.5	0.571	0.667	1	2	2.5	5	10
t	15° = 0.98	0.868	0.753	0.51	0.267	0.219	0.112	0.0588
	18° = 1.06	0.921	0.791	0.546	0.276	0.239	0.1218	0.063
	21° = 1.1	0.97	0.849	0.575	0.302	0.247	0.1275	0.0675
	25° = 1.133	1.025	0.872	0.593	0.31	0.261	0.137	0.0722
	28° – 1.205	1.068	0.93	0.64	0.342	0.276	0.1428	0.0748
	30° – 1.268	1.12	0.98	0.668	0.354	0.288	0.151	0.079

Wir können also den Schluss ziehen, in einer zweifach Äquivalent-Magnesiumchloridlösung sind über 21° die $MgCl^{\cdot}$-Ionen gegenüber den $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen im Überschuss vorhanden, und unter 21° treten die $Mg^{\cdot\cdot}/_2$-Ionen in grösserer Zahl auf wie die Komplexionen. Dieselbe Untersuchung lässt sich für jede beobachtete Konzentration der $MgCl_2$-Lösung anstellen.

Anschliessend an die Untersuchungen des Magnesiumchlorids, stellte ich Beobachtungen über Baryumchlorid bei 18° und 25° an.

Die benutzten Normallösungen sämtlicher untersuchter Chloride habe ich dargestellt, indem ich sie mit einer zweifach normalen Silberlösung titrierte, und zwar nach der Gay-Lussacschen Methode. Auch hier habe ich dasselbe Konzentrationsintervall wie bei $MgCl_2$ zur Beachtung herangezogen.

Die Resultate für 18° sind die in nebenstehender Tabelle angeführten.

Die Werte von Kohlrausch für u und v sind: $u_{Ba} = 57.4$, $v_{Cl} = 65.8$, sodass $\lambda\infty_{BaCl_2} = 123.2$ wird.

Die Minimalkonzentration der $BaCl^{\cdot}$-Ionen stellt sich wie folgt:

$V =$	0.5	0.571	0.667	1
$C_{BaCl} =$	0.115	0.061	0	0
in % der Gesamtkonz. =	5.77	3.43	—	—

Wie schon aus der vorhergehenden Tabelle bei Betrachtung der Cl-Konzentrationen hervorgeht, erreicht die Konzentration der Komplexionen einen sehr geringen Wert. In einem Volumen von

Isohydriegemisch von $BaCl_2$ und KCl bei 18°.

$BaCl_2 \lambda\infty = 132.2$				$KCl \lambda\infty = 131.2$											
V	100 K	λv	α	V	100 K	λv	α	C_{Cl} aus $\frac{\lambda v}{\lambda\infty}$	C_{Cl} aus der Isohydrie	Gemisch 1 : 3		Gemisch 3 : 1		Gemisch 1 : 1	
										beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
0.5	121.5	60.8	0.493	0.711	136.5	97.4	0.742	0.989	1.045	132.5	132.7	125.6	125.2	129.3	129
0.571	110.2	63	0.512	0.812	121.2	98.4	0.751	0.898	0.926	118.5	118.45	112.8	112.95	116	115.7
0.667	98.5	65.8	0.533	0.95	104.8	99.5	0.76	0.802	0.8	103.2	103.2	100	100.1	102	101.65
1	70.7	70.7	0.572	1.422	71 6	102	0.777	0.572	0.545	71.3	71.4	70.7	70.9	71	71.15
2	58.8	77.4	0.629	2.84	37.25	105.8	0.805	0.314	0.284	37.7	37.64	38.4	38.4	38.2	38.02
2.5	32	80	0.65	3.55	30.2	107.2	0.819	0.26	0.2305	30.65	30.65	31.2	31.3	31.25	31.2
5	17.38	86.7	0.702	7.11	15.76	112	0.853	0.142	0.12	16.15	16.16	17	16.97	16.5	16.57
10	91.5	91.5	0.742	14.22	8.17	116.5	0.889	0.0742	0.0623	8.415	8.415	8.92	8.92	8.65	8.65

$v = 0.668$ sind bereits keine BaCl-Ionen mehr nachzuweisen.

Setze ich C_{BaCl} gleich C_{Cl}, so wird $u_{BaCl} = 51.1$ und die anderen Verdünnungen nehmen folgende Werte an.

$V =$	0.5	0.571	0.667	1
$C_{BaCl} =$	1.045	0 556	0	0
in % der Gesamtkonz. =	52.2	31.7	—	—

Aus der Berechnung der Überführungszahl nach Gleichung 3 ersehe ich nur, dass der Wert für u_{BaCl} sehr gering ist und die Konzentration der Komplexionen demnach in einer zweifach Äquivalentlösung wenige Prozent betragen mag.

Für 25° ist die Konzentration der $BaCl^{\cdot}$-Ionen etwas grösser, wie aus nachstehenden Beobachtungen und Berechnungen hervorgeht. (Siehe Tabelle S. 45).

Für $u_{Ba} = 66$ und $v_{Cl} = 76$ wird $\lambda\infty_{BaCl_2} = 142$. Auch hierfür wie für die Beobachtungen bei 18° wurde zur Einstellung des Isohydriepunktes Kaliumchlorid verwendet.

Die Konzentrationen für $u_{BaCl} = 0$ sind folgende:

$V =$	0.5	0.571	0.667	1	2
$C_{BaCl} =$	0.26	0.2	0.1105	0.034	0
in % der Gesamtkonz. =	13	11.4	7.38	3.48	—

Als Maximalwerte ergeben sich für $u_{BaCl} = 50.7$

$V =$	0.5	0.571	0.667	1	2
$C_{BaCl} =$	1.11	0.26	0.144	0.069	0
in % der Gesamtkonz. =	55.6	14.9	9.6	6.9	—

Auch hier ist eine genaue Berechnung mit Hilfe der Hittorfschen Werte für n_{Cl} (welche

Isohydriegemisch von $BaCl_2$ und KCl bei 25°.

$BaCl_2$ $\lambda\infty = 142$				KCl $\lambda\infty = 152$						Gemisch 1:3		Gemisch 3:1		Gemisch 1:1	
V	100 K	λv	α	V	100 K	λv	α	c_{Cl} aus $\frac{\lambda v}{\lambda\infty}$	c_{Cl} aus der Isohydrie	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
0.5	140.5	70.2	0.495	0.636	168.5	107	0.705	0.99	1.11	162	161.5	147	147.5	154.9	154.5
0.571	127.5	72.8	0.512	0.727	150	109	0.72	0.898	0.99	144.5	144.4	131	131.6	138	138.7
0.667	113.6	75.8	0.533	0.85	130	100.5	0.728	0.8	0.858	126	125.9	117.2	117.7	122.5	121.8
1	81.5	81.5	0.575	1.27	89	115	0.744	0.575	0.587	87	87.1	83.6	83.4	85	85.25
2	44.75	89.4	0.63	2.54	46.75	119	0.783	0.315	0.31	46.3	46.25	45.2	45.25	45.85	45.75
2.5	36.9	92.2	0.65	3.75	38	120.5	0.792	0.26	0.25	37.7	37.7	37.4	37.2	37.4	37.45
5	20	100	0.705	6.36	19.75	125.4	0.827	0.141	0.13	19.8	19.81	19.9	19.94	19.95	19.88
10	10.54	105.4	0.745	12.7	10.42	132.5	0.873	0.0745	0.0689	10.42	10.45	10.5	10.51	10.45	10.48

folgende Grössen haben $n_{Cl} = 0.64$ für $V = 0.5$, $n_{Cl} = 0.628$ für $V = 1$) nicht möglich: es lässt sich aber erkennen, dass die Werte für C_{BaCl} dem Grenzwert nicht so nahe kommen wie diejenigen für 18°. Die Werte, welche ich durch Addition der Gleichungen 1 und 3 erhalte, wobei u_{BaCl} eliminiert wird und nur C_{BaCl} als Unbekannte übrig bleibt, stellen sich folgendermassen:

V	C_{Cl}	C_{BaCl}	$C_{Ba/2}$	C_{BaCl} in % der Gesamtkonzentr.
0.5	1.11	0.182	0.928	9.1
0.571	0.99	0.1213	0.868	6.92
0.667	0.858	0.0227	0.835	1.51
1	0.587			0

Es wächst also auch der Wert für die Wanderungsgeschwindigkeit mit Zunahme der Temperatur.

Aus folgender Zusammenfassung der Werte für die Cl^1-Ionen beider beobachteter Temperaturen ist der Einfluss der letzteren deutlich zu erkennen.

	V=0.5	0.571	0.667	1	2	2.05	5	10
t	18°	1.045	0.926	0.8	0.545	0.284	0.2305	0.12	0.0623
	25°	1.11	0.99	0.858	0.587	0.31	0.25	0.13	0.0689

Auch für Chlorcalcium habe ich zwei Beobachtungen angestellt, ebenfalls wie bei dem vorhergehenden Salz bei 18° und 25°. Für die erste Temperatur ergaben sich folgende Werte.

Isohydriegemisch von $CaCl_2$ und KCl bei 18°.

$CaCl_2$ $\lambda\infty = 119$				KCl $\lambda\infty = 131.2$											
V	100 K	λv	α	V	100 K	λv	α	C_{Cl} aus $\frac{\lambda v}{\lambda\infty}$	C_{Cl} aus der Isohydrie	Gemisch 1:3		Gemisch 3:1		Gemisch 1:1	
										beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
0.5	116	58	0.487	0.695	138	95.8	0.73	0.975	1.048	132.2	132.5	122	121.5	126.6	127
0.571	106 4	60.8	0.51	0.793	122.4	97	0.74	0.892	0.932	118.5	118.4	110	110.4	116	115.7
0.667	94.4	62.9	0.528	0.929	106.8	99	0.755	0.79	0.821	103.5	103.7	97.4	97.5	100.2	100.6
1	68.4	68.4	0.576	1.39	73.2	101.8	0.776	0.576	0.559	72.2	72	69.65	69.6	70.7	70.8
2	37.5	75	0.63	2.78	38	105.4	0.805	0.315	0.29	37.9	37.9	37.5	37.6	37.6	37.75
2.5	31	77.4	0.652	3.475	30.7	106.5	0.811	0.251	0.234	30.8	30.8	30.8	30.92	30.75	30 85
5	16.9	84.5	0.71	6.95	15.85	110	0.84	0.142	0.1225	16.81	16.11	16.6	16.64	16.4	16.38
10	8.9	89	0.749	13.9	8.35	116	0.88	0.0749	0.0636	8.49	8.49	8.765	8.76	8.6	8.625

Das zur Berechnung von ν_{CaCl_2} benutzte $\lambda\infty$ wurde aus den Werten von Kohlrausch für $u_{Ca} = 53$ und $v_{Cl} = 65.8$ erhalten.

Die untersuchten Gemische lassen in guter Übereinstimmung der Beobachtungen mit den Berechnungen die Isohydrie erkennen. Man ersieht aus den Daten ferner, dass das Vorhandensein der $CaCl^{\cdot}$-Ionen nur noch im Volumen 0.668 nachzuweisen ist.

Das Minimum der Komplexionenkonzentration lässt folgende Tabelle erkennen.

V =	0.5	0.571	0.667	1
C_{CaCl} =	0.1625	0.081	0.066	0
in % der Gesamtkonz. =	8.12	4.62	4.4	—

Nimmt u_{CaCl} den Wert 44.8 an, so erhalte ich das Maximum der $CaCl^{\cdot}$-Ionen.

V =	0.5	0.571	0.667	1
C_{CaCl} =	1.048	0.525	0.427	0
in % der Gesamtkonz. =	52.5	30	28.5	—

Mit Hülfe der Überführungs-Zahl $n_{Cl} = 0.673$ für V = 0.5 (nach Hittorff) ergibt sich durch die Berechnung, dass die Konzentrationen der $CaCl^{\cdot}$-Ionen dem Grenzwert der geringstmöglichsten Konzentration sehr nahe kommt.

Für 25° nimmt, entsprechend den vorhergegangenen Beobachtungen, die Konzentration der Komplexionen zu, und muss nach der Berechnung ungefähr 20% der Gesamtkonzentration betragen was aus folgenden Tabellen hervorgeht.

Isohydriegemisch von $CaCl_2$ und KCl bei 25°.

$CaCl_2$ $\lambda\infty = 138$				KCl $\lambda\infty = 152$						Gemisch 1 : 3		Gemisch 3 : 1		Gemisch 1 : 1	
V	100 K	λv	α	V	100 K	λv	α	C_{Cl} aus $\frac{\lambda v}{\lambda\infty}$	C_{Cl} aus der Isoh.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
0.5	134.2	67.1	0.487	0.62	175	108.5	0.715	0.975	1.155	164.5	164.8	145	144.4	154	154.6
0.571	123	70.2	0.51	0.71	154	109	0.72	0.892	1.013	146.5	146	131.5	131	137.8	138.5
0.667	109	72.8	0.528	0.829	135.5	112	0.737	0.79	0.89	128.6	129	113.5	113.1	121.5	122.2
1	79.2	79.2	0.576	1.24	92.4	114.6	0.755	0.576	0.61	89	89	82.2	82.5	86	85.8
2	43.4	86.6	0.628	2.48	48.5	120.5	0.792	0.314	0.320	47.3	47.22	44.75	44.68	46	45.95
2.5	36	89.8	0.65	3.1	39.7	123	0.811	0.26	0.262	38.75	38.75	36.8	36.92	37.75	37.85
5	19.6	97.9	0.714	6.2	20.7	128.2	0.845	0.142	0.136	20.45	20.4	20	19.9	20.2	20.15
10	10.32	103.2	0.75	12.4	10.8	134	0.882	0.075	0.0712	10.7	10.68	10.4	10.44	10.5	10.56

$\lambda\infty_{CaCl_2} = u_{Ca} + v_{Cl_2} = 62 + 76 = 138$ ist wie in den früheren Fällen aus den Werten bei 18° berechnet. Für $u_{CaCl} = 0$ erhalte ich das Minimum der Konzentration der $CaCl'$-Ionen.

V =	0.5	0.571	0.667	1	2	2.5	5
C_{CaCl} =	0.402	0.271	0.221	0.079	0.0218	0.0016	0
in % der Gesamtkonz. =	20.1	15.5	14.7	7.9	4.37	0.4	

Würde $C_{CaCl} = 1.155$ gleich der Konzentration der beobachteten Cl'-Ionen werden, so erhalte ich für $u_{CaCl} = 40.4$, und die anderen Verdünnungen ergeben sich wie folgt.

V =	0.5	0.571	0.667	1	2	2.5	5
C_{CaCl} =	1.155	0.78	0.636	0.227	0.0625	0.0046	—
in % der Gesamtkonz. =	57.9	44.5	42.5	22.7	12.5	1.15	

Der u_{CaCl}-Wert hat also hier trotz der beträchtlichen Konzentration, welche die $CaCl'$-Ionen erreichen eine sehr geringe Grösse. Die Werte für den Mittelwert der Konzentration der $CaCl'$-Ionen sind folgende:

V	C_{Cl}	C_{CaCl}	$C_{Ca/2}$	C_{CaCl} in % der Gesamt-Konz.
0.5	1.155	0.363	0.792	18.2
0.571	1.013	0.1778	0.835	10.15
0.667	0.89	0.132	0.758	8.8
1	0.61	0		0

Die Temperatur beeinflusst die Konzentration der Cl-Ionen in ganz derselben Weise wie bei $MgCl_2$ und $BaCl_2$, indem dieselbe mit steigender Temperatur zunimmt, was aus folgender Zusammenstellung hervorgeht.

V =	0.5	0.571	0.667	1	2	2.5	5	10
t 18° =	1.048	0.932	0.821	0.559	0.29	0.234	0.1225	0.0636
25° =	1.155	1.013	0.89	0.61	0.32	0.262	0.136	0.0712

Die $MgCl'$-Ionen wandern, wie aus den Beobachtungen hervorgeht, weit schneller als die $CaCl'$- und $BaCl'$-Ionen. Um auch das Verhalten der Alkali-Erdmetalle in Verbindung mit anderen Säurenresten wie Cl zu prüfen, habe ich Calciumnitrat zur Untersuchung herangezogen.

Die zu den Bestimmungen verwandten 2 fach Äquivalentlösungen wurden dargestellt, indem ich das Calcium als Oxalat fällte und als CaO zur Wägung brachte. Der Gehalt wurde solange geändert bis die erforderliche Menge auf 1 Liter Wasser vorhanden war. Von dieser Konzentration ausgehend wurden die anderen Verdünnungen durch Mischen mit der entsprechenden Menge Leitfähigkeitswasser erhalten. Nachfolgende Tabelle gibt die erhaltenen Resultate wieder.

Aus $u_{Ca} = 60.3$ und $v_{NO_3} = 69.2$ erhalte ich $\lambda\infty_{Ca(NO_3)_2} = 129.5$. Zur Einstellung des Isohydriepunktes verwendete ich Natriumnitrat. Die Beobachtungen verlaufen ganz parallel denen der Chloride; C_{NO_3} berechnet aus $\lambda v_{Ca(NO_3)_2}$ und $\lambda\infty_{Ca(NO_3)_2}$ wird bei V = 2 gleich der Konzentration, wie sie sich

Isohydriegemisch von $Ca(NO_3)_2$ und $NaNO_3$ bei 25°.

$Ca(NO_3)_2\lambda\infty = 129.5$				$NaNO_3\lambda\infty = 121$						Gemisch 1 : 3		Gemisch 3 : 1		Gemisch 1 : 1	
V	100 K	λv	α	V	100 K	λv	α	C_{NO_3} aus $\frac{\lambda v}{\lambda\infty}$	C_{NO_3} aus der Isoh.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
0.5	98.2	49.1	0.38	0.625	108	67.5	0.559	0.76	0.892	105.2	105.5	101	100.6	102.5	103.1
0.571	92	52.4	0.405	0.714	93	70	0.579	0.71	0.81	96.2	96.5	94	93.5	94.5	95
0.667	84	56	0.432	0.835	86.6	72.3	0.599	0.649	0.705	86.1	85.95	84.5	84.65	85.5	85.3
1	64	64	0.502	1.25	63.5	79.4	0.658	0.502	0.525	63.5	63.62	64.2	63.9	63.7	63.75
2	38	76	0.588	2.5	35	87.5	0.724	0.294	0.29	35.8	35.75	37.3	37.25	36.4	36 5
2.5	31.5	78.8	0.608	3.125	28.8	90	0.744	0.243	0.238	29.5	29.5	30.85	30.8	30.1	30.15
5	17.6	88	0.68	6.25	15.6	97.8	0.808	0.136	0.129	10.05	16.1	17.12	17.1	16.65	16.6
10	9.35	93.5	0 722	12.5	8.15	102	0.842	0.0728	0.0675	8.47	8.45	9.0	9.05	8.8	8.75

aus der Isohydrie mit $NaNO_3$ ergibt; die Kurven beider Konzentrationen würden hier zusammenlaufen, woraus ich zu folgern hätte, dass in diesem Konzentrationspunkt keine Komplexionen mehr vorhanden sind, was nachstehende Berechnung des Minimalwertes derselben gleichfalls ausdrückt.

Für $u_{CaNO_3} = 0$ werden die einzelnen Konzentrationen:

$V =$	0.5	0.571	0.667	1	2
$C_{NaNO_3} =$	0.286	0.214	0.1195	0.0665	0
in % der Gesamtkonz. =	14.3	12.2	7.98	6.65	—

Für $C_{NO_3} = 0.892$ erhalte ich $u_{CaNO_3} = 40.8$. Hieraus berechnen sich die nachstehenden Konzentrationen:

$V =$	0.5	0.571	0.667	1	2
$C_{CaNO_3} =$	0.892	0.67	0.373	0.207	—
in % der Gesamtkonz. =	44.6	38.2	24.9	20.7	—

Die tatsächliche Konzentration der Komplexionen liegt also zwischen den berechneten Werten beider Tabellen und aller Wahrscheinlichkeit nach nahe an dem Grenzwert der Minimalkonzentration. -- Bei den bisherigen Beobachtungen habe ich die Ionenkonzentration aus den Isohydriebestimmungen für das Anion erhalten! Genau ebenso kann ich verfahren, indem ich die Konzentration des Kations eines ternären Elektrolyten beobachtete durch isohydrische Einstellung mit einem binären Elektrolyten von gleichem Kation. Auf diese Weise habe ich Resultate für Kaliumoxalat und Lithiumsulfat erhalten.

Das erstere habe ich mit Kaliumchlorid eingestellt bei einer Temperatur von 25°. Die Einstellung der Normallösungen geschah genau wie bei dem $Ca_{(NO_3)_2}$, nur dass das gefundene CaO auf C_2O_4 umgerechnet wurde.

Die Tabelle auf der folgenden Seite bringt die beobachteten Resultate.

Für u und v erhalte ich aus den Werten von Kohlrausch für 18° $u_K = 73.4$, $v_{C_2O_4} = 70.6$, daraus also $\lambda\infty = 144$.

Die Leitfähigkeitsgemische bestätigen in guter Weise die Isohydrie. Wird $u_{KC_2O_4}$ gleich 0, so erhalte ich das Minimum der Konzentration der Komplexionen.

$V =$	0.5	0.571	0.667	1	2
$C_{KC_2O_4} =$	0.3475	0.186	0.155	0.0427	0
in % der Gesamtkonz. =	17.4	10.6	10.3	4.27	0

Den Maximalwert erhalte ich, wenn ich in der zweifach Äquivalentlösung $C_K = C_{KC_2O_4}$ setze, also die Annahme mache, nur diese Ionen seien in der Lösung vorhanden. Es berechnet sich hieraus der Wert für $u_{KC_2O_4} = 49.5$, woraus sich die anderen Verdünnungen, wie folgt, ergeben.

$V =$	0.5	0.571	0.667	1	2
$C_{KC_2O_4} =$	1.164	0.622	0.518	0.203	0
in % der Gesamtkonz. =	58.2	35.5	34.5	20.3	—

Es muss also die wirkliche Konzentration der Komplexionen zwischen diesen beiden berechneten Grössen liegen. Um dieselbe aus der Überführungs-

Isohydriegemisch von $K_2C_2O_4$ und KCl bei 25°.

$K_2C_2O_4$ $\lambda\infty = 144$				KCl $\lambda\infty = 152$						Gemisch 1:3		Gemisch 3:1		Gemisch 1:1	
V	100 K	λv	α	V	100 K	λv	α	C_k aus $\frac{\lambda v}{\lambda\infty}$	C_k aus der Isohydrie	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
0.5	143	71.5	0.497	0.625	169	106	0.699	0.994	1.164	163	162.5	150.2	149.5	155.6	156
0.571	130	74	0.514	0.715	151	108	0.71	0.9	0.994	145	145.1	134.9	135.2	140	140.5
0.667	114	76.1	0.53	0.835	132	110	0.724	0.794	0.869	127	127.5	119	118.5	123.6	123
1	82.6	82.6	0.573	1.25	90	112.6	0.743	0.573	0.595	88.2	88.15	84.2	84.45	86.6	86.3
2	44.9	89.8	0.622	2.5	47.3	118	0.776	0.311	0.311	46.7	46.7	45.6	45.5	46.3	46.3
2.5	37	92.1	0.64	3.125	38.2	119	0.785	0.256	0.251	37.9	37.9	37.5	37.3	37.5	87.6
5	19.9	99.4	0.742	6.25	20.2	126.2	0.83	0.1485	0.1328	20.1	20.12	19.85	19.91	20.2	20.05
10	10.6	106	0.736	12.5	10.5	131.5	0.0693	0.0736	0.0693	10.5	10.52	10.55	10.57	10.6	10.55

zahl nach Gleichung 3 berechnen zu können, habe ich für zwei verschiedene Konzentrationen die Werte der Überführungszahlen bestimmt. Als Elektroden wurden Platinbleche von geringem Durchmesser angewandt. Nur die Kathodenlösung wurde zur Analyse benutzt, indem ich den Kaliumgehalt vor und nach der Analyse bestimmte. Einige cbcm der Lösung wurden jedesmal mit Platinchlorid und Alkohol versetzt und auf nichtsiedendem Wasserbade zur Sirupdicke eingedampft, alsdann das ausgewaschene K_2PtCl_6 bei 110° im Dampfbade getrocknet und gewogen. Die Resultate sind auf nachstehender Tabelle ersichtlich.

Überführungszahl von $K_2C_2O_4$ in Wasser.

Temperatur 17°.

Anzahl Liter, i. d. ein Äquiv. gelöst	Versuchsdauer in Stunden	Stromstärke in Milliampère	Temp. in Cels.	Volumen in cbm	Kathodengefäss Gramm K vor Elektrolyse	Kathodengefäss Gramm K nach Elektrolyse	Differenz	Dem Äquiv. Menge K	Ausgesch. Menge Silber im Voltam.	1—n	nC_2O_4
0.5	3	28	16°	98.6	7.7204	7.7384	0.018	0.0753	0.2058	0 76	0.24
1	3	30	16°	99 9	3.754	3.77	0.16	0.0614	0.1682	0.738	0.262

Benutze ich diese Werte zur Berechnung der Konzentration der KC_2O_4-Ionen, so sagt mir das Resultat nur, dass ich bei 25° in einer Verdünnung von V 0.5 dem Grenzwert der Minimalkonzentration der Komplexionen sehr nahe bin; eine genaue Berechnung ist auch hier nicht angängig; so erhalte ich nach Gleichung 1 und 3

für V = 0.5 folgende Konzentration der Komplexionen:

V	C_K	$C_{KC_2O_4}$	$C_{C_2O_4}$	$C_{KC_2O_4}$ in % der Gesamtkonz.
0.5	7.164	0.0199	1.144	0.997
0.571	0.994			0

während $v_{KC_2O_4}$ einen negativen Wert annimmt.

Die Beobachtungen des Isohydriepunktes des Lithiumsulfats durch Einstellung mit LiCl gibt die Tabelle auf der folgenden Seite wieder.

Aus den Beobachtungen für C_{Li} lässt sich schon schliessen, dass in einer $^1/_{10}$ Äquivalentlösung noch Komplexionen vorhanden sind. Die Werte für die Wanderungsgeschwindigkeit der $Li^{\cdot}$- und SO_4''-Ionen berechnen sich für $u_{Li} = 41.2$ und $v_{SO_4} = 80.8$, sodass $\lambda\infty = 122$ wird. Die vorhandene Isohydrie wird durch die drei Mischungsverhältnisse gut bestätigt.

Die $LiSO_4^{\cdot}$-Ionen erreichen ihre geringste Konzentration wenn u_{LiSO_4} den Wert: 0 annimmt. Die Berechnung hierfür ist in nachfolgender Tabelle durchgeführt.

V =	0.5	0.571	0.667	1	2	2.5	5	10
C_{LiSO_4} =	0.51	0.438	0.362	0.222	0 0855	0.0618	0.022	0.00409
in % der Gesamt-Konz. =	25.5	25	24.15	22.2	17.1	15.5	11	4.09

Isohydriegemisch von $LiSO_4$ und LiCl bei 25°.

$LiSO_4$ $\lambda\infty = 122$				LiCl = 116.5						Gemisch 1:3		Gemisch 3:1		Gemisch 1:1	
V	100 K	λv	α	V	100 K	λv	α	CLi aus $\frac{\lambda v}{\lambda\infty}$	CLi aus der Isohydrie	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
0.5	72	36	0.295	0.6	108.5	65	0.558	0.59	0.93	99.2	99.4	87.5	81.1	90.6	90.25
0.571	67.9	38.7	0.317	0.685	98.5	67.5	0.58	0.555	0.847	91	90.85	75.9	75.55	83.5	83.2
0.667	62.4	41.7	0.342	0.8	87.8	70	0.601	0.512	0.752	81.6	81.45	65.9	66.2	75	75.1
1	48.6	48.6	0.398	1.2	63.5	76	0.655	0.398	0.546	59.8	59.8	52	52.3	56.2	56.05
2	30	60	0.492	2.4	35.2	84.5	0.726	0.246	0.3025	33.8	33.9	31.4	31.3	32.5	32.6
2.5	25.3	63.1	0.519	3	28.8	86.5	0.743	0.2075	0.248	28	27.9	26	26.2	27.2	27.05
5	14.48	66.9	0.548	6	15.35	92	0.79	0.1095	0.123	15.1	15.15	15.65	14.7	14.98	14.91
10	8.1	81	0.664	12	8.08	96.9	0.831	0.0664	0.0692	8.08	8.085	8.1	8.095	8.09	8.09

Ist aber $VLiSO_4 = 36.5$, so erhalte ich für die Konzentrationen der Komplexionen.

V =	0.5	0.571	0.667	1	2	2.5	5	10
$CLiSO_4$ =	0.93	0.799	0.66	0.405	0.156	0.113	0.0402	0.07745
in % der Gesamt-Konz. =	46.5	45.6	44	40.5	31.2	28.3	20.1	7.45

Da die Überführungszahlen für meine untersuchten Konzentrationen nicht bekannt waren, beobachtete ich auch hierfür dieselben, um eventuell die Werte für Ionenkonzentrationen der $LiSO_4$'-Ionen genauer berechnen zu können.

Für diese Bestimmungen analysierte ich die Anionlösung vor und nach der Elektrolyse, indem ich die SO_4-Konzentration durch Fällen mit $BaCl_2$ beobachtete.

Ich erhielt hierbei folgende Resultate.

Überführungszahl von $LiSO_4$.

Mittelwert der Temperatur 16°.

Anzahl Liter, i. d. ein Mol. gelöst	Versuchsdauer in Stunden	Stromstärke in Milliampère	Temp. in C.	Volumen in cbcm.	Gramm SO_4 vor Elektrolyse	Gramm SO_4 nach Elektrolyse	Differenz	Dem Silberäquiv. Menge SO_4 in Gr.	Ausgesch. Menge Silber im Voltam.	n SO_4	1—n Li
0.5	$2^1/_2$	32	16	93.96	9.0229	9.1074	0.0845	0.2428	0.2705	0.652	0.348
1	$3^1/_2$	32	16	93.77	4.6067	4.60673	0.10296	0.25135	0.28	0.63	0.37
2	$2^1/_2$	25	16	100.3	2.4135	2.475	0.0615	0.1537	0.1713	0.60	0.40

Berechne ich nun mit Hülfe der beobachteten Überführungszahl für zweifach Äquivalentlösung

die Konzentration der Komplexionen, so erfahre ich, dass dieselben zwischen der berechneten Minimal- und Maximalkonzentration zu liegen kommt. Die Wanderungsgeschwindigkeit der $LiSO_4$-Ionen erreicht hier einen Wert, der zwischen 10 und 20 liegt.

Die Konzentrationen berechnen sich nach Formel 3 demnach wie folgt:

v	CLi	$CLiSO_4$	CSO_4	1—nLi	in % der Gesamtkonz. $CLiSO_4$
0.5	0.93	0.67	0.26	0.348	33.5
0.571	0.847	0.57	0.277	0.353	32.5
0.667	0.752	0.465	0.287	0.356	31
1	0.546	0.275	0.271	0.37	27.5
2	0.3025	0.0892	0.213	0.4	17.85
2.5	0.248	0.0582	0.1898	0.41	14.5

Die Konzentration der Komplexionen erreicht also bei 25° in der zweifach Äquivalentlösung eine beträchtliche Grösse, während die SO_4''-Ionen stark zurückgedrängt sind.

Die Untersuchungen für das Kation eines ternären Elektrolyten liefern also entsprechende Werte wie das Anion.

Fasse ich die erhaltenen Resultate nochmals in Kürze zusammen, so erhalte ich:

1. Die Methode der Isohydriebestimmung im Gemisch zweier binärer Salze mit gleichnamigem Ion gestattet die Berechnung eines

Wertes für starke Elektrolyte. mit Hülfe dessen man eine richtige Anpassung an das Massenwirkungsgesetz erzielt.

2. Für ternäre Elektrolyte im Gemisch mit einem binären von bekannter Ionenkonzentration erhält man aus der angewandten Methode Resultate, die das Vorhandensein und die Konzentration wenigstens einer Komplexionengattung erkennen lassen.
3. Aus den Beobachtungen für die verschiedenen Temperaturen bei der Untersuchung des Chlormagnesiums erkennt man den Einfluss derselben auf die Konzentration und Wanderungsgeschwindigkeit der Komplexionen: beide Grössen nehmen mit der Temperatur zu.
4. Die Konzentration der Komplexionen nimmt mit Abnahme der Verdünnung auch ab, indem in den verdünnten Lösungen nur noch die einfachen Ionen vorherrschen.
5. Die Isohydriemethode gilt sowohl für die Untersuchung von Kation wie von Anion.
6. Angenäherte Werte lassen sich mit Hülfe der Überführungszahl des betr. Salzes bei einer begünstigten Temperatur berechnen, indem hier die Fehlerquellen den geringsten Einfluss auf die Bestimmung ausüben.

Vorliegende Arbeit wurde im Privatlaboratorium von Professor Dr. Kümmell angefertigt. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem allverehrten Lehrer für das bewiesene Wohlwollen sowie die freundliche Unterstützung, welche er mir zuteil werden liess, meinen herzlichsten Dank abzustatten.